



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C08F 297/04, C08L 53/02, 23/10</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/15681</p> <p>(43) 国際公開日 2000年3月23日 (23.03.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/04988</p> <p>(22) 国際出願日 1999年9月13日 (13.09.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/259667 1998年9月14日 (14.09.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭化成工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒530-8205 大阪府大阪市北区堂島浜一丁目2番6号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 米沢 順(YONEZAWA, Jun)[JP/JP] 〒233-0007 神奈川県横浜市港南区大久保三丁目1-3 3-103 Kanagawa, (JP) 関川新一(SEKIKAWA, Shinichi)[JP/JP] 〒233-0007 神奈川県横浜市港南区大久保三丁目1-1-102 Kanagawa, (JP) 仲二見裕美(NAKAFUTAMI, Hiromi)[JP/JP] 〒214-0003 神奈川県川崎市多摩区菅稲田堤三丁目4番31号 Kanagawa, (JP)</p>		<p>佐藤 孝(SATO, Takashi)[JP/JP] 〒233-0005 神奈川県横浜市港南区東片が谷23番2-205 Kanagawa, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 萩野 平, 外(HAGINO, Taira et al.) 〒107-6028 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: HYDROGENATED BLOCK COPOLYMER</p> <p>(54)発明の名称 水添ブロック共重合体</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A hydrogenated block copolymer which is made up of at least two polymer blocks A consisting mainly of vinylaromatic hydrocarbon compound units and at least two polymer blocks B consisting mainly of hydrogenated butadiene units and in which the polymer blocks B each has a degree of hydrogenation of 90 % or higher, characterized in that at least one of the terminal blocks is a polymer block B, all the terminal polymer blocks B account for 0.1 to 9.1 wt.%, excluding 9.1 wt.%, of the whole copolymer, the vinylaromatic hydrocarbon compound units account for 10 to 25 wt.%, excluding 10 and 25 wt.%, of the whole copolymer, the polymer blocks B before hydrogenation had a 1,2-bond content of 62 to 99 mol%, excluding 99 mol%, on the average, and the copolymer, when added to an isotactic propylene homopolymer, lowers the crystallization initiation temperature thereof by 1.5 °C or more. A resin composition is also provided which comprises the copolymer and a polypropylene resin.</p>		

(57)要約

ビニル芳香族炭化水素化合物単量体単位を主体とする少なくとも2個の重合体ブロックAと、水素添加されたブタジエン単量体単位を主体とする少なくとも2個の重合体ブロックBから構成され、重合体ブロックBの水素添加率が90%以上である水素添加ブロック共重合体において、末端にあるブロックのうち、少なくとも1個が重合体ブロックBであり、かつ末端にあるブロックBの水素添加ブロック共重合体中に占める割合が0.1重量%以上9.1重量%未満であり、ビニル芳香族炭化水素化合物の水素添加ブロック共重合体中に占める割合が10重量%を超え25重量%未満であり、水素添加前の重合体ブロックBの1,2結合量の平均が62モル%以上99モル%未満であり、該共重合体をアイソタクチックホモポリプロピレンに添加した場合に結晶化開始温度が1.5℃以上低下することを特徴とする水素添加ブロック共重合体が得られる。また、該共重合体とポリプロピレン系樹脂との樹脂組成物が得られる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RJ	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SJ	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア			TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CJ	コートジボワール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明 細 書

水添ブロック共重合体

5 技術分野

本発明は特定構造の水素添加ブロック共重合体、及び特定構造の水素添加ブロック共重合体を添加することによりポリプロピレン系樹脂の軟質性、応力白化性、曇り度、フィルムブロッキング性のバランスを改良したポリプロピレン系樹脂組成物に関するものである。

10

背景技術

ポリプロピレン系樹脂組成物は、一般に耐薬品性、機械的特性に優れているため、包材、雑貨、機械部品、自動車部品など広範に使用されている。また、最近、環境問題に対する必要性から非ハロゲン系の透明高分子材料の開発が進んでおり、
15 特にシート、フィルム分野においてはポリプロピレン系樹脂を軟質化、透明化させる要求が出ている。ポリプロピレン系樹脂を軟質化、透明化させるためには、ポリプロピレン系樹脂にエラストマーを添加する方法が用いられているが、例えばオレフィン系エラストマーを添加した場合組成物の軟質性は向上するが応力白化性、曇り度は満足のいくものではなかった。

20 特開昭61-155446号公報には特定の数平均分子量、特定量のスチレン、末端に特定量の水添ポリブタジエンブロックを持つ水素添加ブロック共重合体とポリオレフィンよりなる組成物がクレームされており、末端水添ポリブタジエンブロックの量が1.3、2.5、3.5、6.7、10、20、40重量%であるスチレン-水添ポリブタジエン-スチレン-水添ポリブタジエンブロック共重
25 合体、あるいは水添ポリブタジエン-スチレン-水添ポリブタジエン-スチレン-水添ポリブタジエンブロック共重合体を用いた例が実施例に記載されている。そして明細書中には末端水添ポリブタジエンブロックの量が組成物の機械的強度、ゴム弾性にどのように影響を与えるのかが記載されている。しかしながら、本発明の請求の範囲における必須要件の一つである、水素添加前のブタジエン単量体

明 細 書

水添ブロック共重合体

5 技術分野

本発明は特定構造の水素添加ブロック共重合体、及び特定構造の水素添加ブロック共重合体を添加することによりポリプロピレン系樹脂の軟質性、応力白化性、曇り度、フィルムブロッキング性のバランスを改良したポリプロピレン系樹脂組成物に関するものである。

10

背景技術

ポリプロピレン系樹脂組成物は、一般に耐薬品性、機械的特性に優れているため、包材、雑貨、機械部品、自動車部品など広範に使用されている。また、最近、環境問題に対する必要性から非ハロゲン系の透明高分子材料の開発が進んでおり、特にシート、フィルム分野においてはポリプロピレン系樹脂を軟質化、透明化させる要求が出ている。ポリプロピレン系樹脂を軟質化、透明化させるためには、ポリプロピレン系樹脂にエラストマーを添加する方法が用いられているが、例えばオレフィン系エラストマーを添加した場合組成物の軟質性は向上するが応力白化性、曇り度は満足のいくものではなかった。

15

- 20 特開昭61-155446号公報には特定の数平均分子量、特定量のスチレン、末端に特定量の水添ポリブタジエンブロックを持つ水素添加ブロック共重合体とポリオレフィンよりなる組成物がクレームされており、末端水添ポリブタジエンブロックの量が1、3、2、5、3、5、6、7、10、20、40重量%であるスチレン-水添ポリブタジエン-スチレン-水添ポリブタジエンブロック共重合体、あるいは水添ポリブタジエン-スチレン-水添ポリブタジエン-スチレン-水添ポリブタジエンブロック共重合体を用いた例が実施例に記載されている。
- 25 そして明細書中には末端水添ポリブタジエンブロックの量が組成物の機械的強度、ゴム弾性にどのように影響を与えるのかが記載されている。しかしながら、本発明の請求の範囲における必須要件の一つである、水素添加前のブタジエン単量体

- 単位を主体とする重合体ブロックの1、2結合量の平均が62モル%以上99モル%未満の範囲にある末端水添ポリブタジエンブロックを有する水素添加ブロック共重合体を用いた例は記載されておらず、水素添加ブロック共重合体の構造と、ポリプロピレン系樹脂に添加した場合の軟質性、応力白化性、曇り度、フィルムブロッキング性のバランス改善に関する記載も示唆もない。

- また、応力白化性の改善を目的として特開平6-287365にはポリプロピレンと水添ジエン系共重合体よりなる組成物が提案されている。しかしながら、この方法で得られたフィルムは、フィルムどうしのブロッキング悪化の問題があり改善が要求されており、また軟質性、曇り度も満足のいくものではなかった。
- 10 本発明の課題は軟質性、応力白化性、曇り度、フィルムブロッキング性のバランスに優れるポリプロピレン系樹脂組成物、及び同組成物を得るための水素添加ブロック共重合体を提供することにある。

発明の開示

- 15 上記課題を解決するため、本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、ある特定構造の水素添加ブロック共重合体とポリプロピレン系樹脂との樹脂組成物が上記課題を効果的に解決することを見だし本発明を完成するに至った。

即ち、本発明の上記目的は、以下の水素添加ブロック共重合体および樹脂組成物により達成された。

- 20 1. ビニル芳香族炭化水素化合物単量体単位を主体とする少なくとも2個の重合体ブロックAと、水素添加されたブタジエン単量体単位を主体とする少なくとも2個の重合体ブロックBから構成され、水素添加される前のブタジエン単量体単位を主体とする重合体ブロック中のオレフィン性不飽和二重結合のうち、90%以上が水素添加された水素添加ブロック共重合体において、末端にあるブ
- 25 ックのうち、少なくとも1個が重合体ブロックBであり、かつ末端にある重合体ブロックBはそれぞれ水素添加ブロック共重合体中で占める割合が、0.1重量%以上9.1重量%未満であり、水素添加ブロック共重合体においてビニル芳香族炭化水素化合物の水素添加ブロック共重合体中で占める割合が、10重量%を越え25重量%未満であり、水素添加前のブタジエン単量体単位を主体とする

- 重合体ブロックの 1、2 結合量の平均が 62 モル%以上 99 モル%未満であり、アイソタクチックホモポリプロピレンの結晶化開始温度 (T_{c1}) と該水素添加ブロック共重合体を添加した場合の結晶化開始温度 (T_{c2}) の差 ΔT_c ($T_{c1} - T_{c2}$) が 1.5℃以上であることを特徴とする水素添加ブロック共重合体。
- 5 2. ビニル芳香族炭化水素化合物の水素添加ブロック共重合体中で占める割合が、12 重量%以上 25 重量%未満である上記態様 1 に記載の水素添加ブロック共重合体。
3. ΔT_c ($T_{c1} - T_{c2}$) が 2.0℃以上である上記態様 1 に記載の水素添加ブロック共重合体。
- 10 4. 末端にある重合体ブロック B の水素添加ブロック共重合体中で占める割合が、0.5 重量%を越え 5.0 重量%未満である上記態様 1 に記載の水素添加ブロック共重合体。
5. 下記成分 (1) 及び (2) よりなる樹脂組成物：
- (1) ポリプロピレン系樹脂 5～99 重量部、
- 15 (2) 上記態様 1～4 に記載の水素添加ブロック共重合体 1～95 重量部。

また、本発明は上記樹脂組成物よりなるシート及びフィルムにも関する。

図面の簡単な説明

- 20 図 1 は、実施例 1 の組成物とアイソタクチックホモポリプロピレンの結晶化カーブである。
- 図 2 は、結晶化カーブにおける結晶化開始温度 (T_c) の決定の方法を示す。

発明を実施するための最良の形態

- 25 以下本発明を詳細に説明する。本発明はポリプロピレン系樹脂と水素添加ブロック共重合よりなる組成物において、水素添加ブロック共重合体のビニル芳香族化合物単量体単位含量、水素添加前のブタジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックにおける 1、2 結合量、アイソタクチックホモポリプロピレンの結晶化開始温度 (T_{c1}) と該水素添加ブロック共重合体を添加した場合の結晶化温度

(Tc2) の差 ΔTc ($Tc1 - Tc2$) がある特定範囲にあり、さらにそのブロック構造がある特定の構造を満たした場合に、軟質性、応力白化性、曇り度、フィルムブロッキング性のバランスに優れる組成物が得られることを発見した事による。

- 5 ポリプロピレン系樹脂に軟質性を付与するためには、水素添加ブロック共重合体のビニル芳香族化合物単量体単位含量を減らす、分子量を低下させる (MFR を高くする) 等の手段により、水素添加ブロック共重合体自体の弾性率を低下させる方法が考えられるが、この場合、均一な幅のシートまたはフィルムの成形が困難であり、また成型品が得られたとしても、組成物のシートまたはフィルムが
- 10 保存時にはりついてしまい (フィルムブロッキング性が悪化) 二次加工を困難にさせるという問題が発生する。我々は、水素添加ブロック共重合体が、末端に特定量の水素添加されたブタジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックを持つ場合に、ビニル芳香族化合物単量体単位含量の特定範囲で分子量を低下させずに軟質化効果とフィルムブロッキング性のバランスが改良されることを発見した。
- 15 また、応力白化性、曇り度は、ビニル芳香族炭化水素化合物単量体単位を主体とする重合体ブロックのドメインが、ポリプロピレン系樹脂組成物中において微分散することにより改良され则认为られる。微分散させるためにはビニル芳香族化合物単量体単位含量を減らす、分子量を低下させる (MFR を高くする) ことが有効な手段ではあるが、フィルムブロッキング性が悪化する。我々は水素添
- 20 加前のブタジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックにおける 1、2 結合量がある範囲にあり、水素添加ブロック共重合体が、末端に特定量の水素添加されたブタジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックを持つ場合に、ビニル芳香族炭化水素化合物単量体単位を主体とする重合体ブロックの凝集力が低下し、ポリプロピレン系樹脂に極めて微分散することを発見し、同時にポリプロピレン系
- 25 樹脂組成物の応力白化性、曇り度を改良する事に成功した。

上述のように、ポリプロピレン系樹脂と水素添加ブロック共重合よりなる組成物において、水素添加ブロック共重合体のビニル芳香族化合物単量体単位含量と水素添加前のブタジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックにおける 1、2 結合量を特定範囲にし、さらに水素添加ブロック共重合体の末端に、特定量の水

素添加されたブタジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックを持たせると、ポリプロピレン系樹脂の軟質性、応力白化性、曇り度、フィルムブロッキング性のバランスを高度に改良することが可能となることを我々は発見した。

本発明に使用される(1)ポリプロピレン系樹脂とはプロピレンを単独、または
5 はプロピレンにエチレン、炭素数4~12の α -オレフィン、例えば、1-ブテン、イソブチレン、4-メチル-1-ペンテン等から1種以上選ばれる単量体を重合して得られる樹脂であればいずれでもよいが、なかでも、プロピレンの単独重合体、プロピレンブロック共重合体、プロピレンランダム共重合体、またはこれらの混合物が好ましく、分子量、組成の異なる物を混ぜることもできる。ポリ
10 プロピレン系樹脂の立体規則性はアイソタクチック、シンジオタクチック、アタクチックいずれでもよく、プロピレンのブロック、ランダム共重合体のモノマーとしてはプロピレン以外の α -オレフィン類、エチレンが用いられるが、なかでもエチレンが望ましく、これら共重合体中のプロピレン含量は55モル%以上
15 ブロック共重合体にあつては、ホモプロピレンブロックを連続相としてエチレン/ α -オレフィンブロックが分散相を形成しているが、この分散相成分の含量はプロピレンブロック共重合体の5~30重量%が望ましい。この分散相中にはポリエチレンが含まれていても良い。また、本発明におけるポリプロピレン系樹脂のメルトフローレート(JIS K7210L条件に準拠)は0.1~200g
20 /10分の範囲にあることが望ましい。ポリオレフィン系樹脂の重合方法は従来公知の方法いずれでもよく、遷移重合、ラジカル重合、イオン重合等があげられる。

本発明に使用される(2)水素添加ブロック共重合体は、ビニル芳香族炭化水素化合物単量体単位を主体とする少なくとも2個の重合体ブロックと、水素添加
25 されたブタジエン単量体単位を主体とする少なくとも2個の重合体ブロックBから構成される。ビニル芳香族化合物単量体単位としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-ターシャリーブチルスチレン等のアルキルスチレン、パラメトキシスチレン、ビニルナフタレン等のうちから1種、または2種以上が選ばれ、中でもスチレンが好ましい。上記ブロック共重合体にお

- けるビニル芳香族化合物単量体単位含量は10重量%を越え25重量%未満であり、フィルムブロッキング性、軟質性、曇り度の点から12重量%以上25重量%未満であることが好ましい。10重量%以下であるとフィルムブロッキング性が悪化し、25重量%以上であると軟質性、曇り度が悪化する。ビニル芳香族
- 5 化合物単量体単位含量は核磁気共鳴装置(NMR)、紫外分光光度計(UV)などにより測定できる。本発明における「主体とする」という言葉は例えば「ビニル芳香族化合物単量体単位を主体とする」の場合、ビニル芳香族単量体の1種または2種以上からなる場合、もしくはこれらとリビングアニオン重合する他の単量体が共重合されている場合も含まれる。これら共重合可能な他の単量体として
- 10 は、共役ジエン化合物単量体、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート等のメタクリル酸エステル、シクロヘキサジエン、カプロラクトン等をあげることができる。共重合の形態としては、ランダム、交互、テーパー等いかなる形態でも良く、複数個ある重合体ブロックAはそれぞれその組成、分子量などが異なっても構わない。
- 15 本発明における水素添加前のブタジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックの1、2結合量の平均は62モル%以上99モル%未満であり、65モル%以上99モル%未満であることが好ましく、70モル%以上99モル%以下であることがさらに好ましい。62モル%未満の場合、応力白化性、曇り度が劣る。ミクロ構造は核磁気共鳴装置(NMR)により測定できる。「ブタジエン単量体単位を主体とする」という言葉には、ブタジエンとリビングアニオン重合する他の
- 20 単量体が共重合されている場合も含まれる。これら共重合可能な他の単量体としては、ビニル芳香族化合物単量体、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート等のメタクリル酸エステル、シクロヘキサジエン、カプロラクトン等をあげることができる。共重合の形態としては、ランダム、交互、テーパー等いかなる形態でも良く、複数個ある重合体ブロックBはそれぞれその組成、分子量などが異なっても構わない。
- 25

また、本明細書中で使用される「主体とする」という言葉は該当単量体単位が重合体ブロックにおいて、少なくとも50モル%を越え、好ましくは70モル%以上を占めることを意味する。

本発明の水素添加ブロック共重合体は、水素添加される前の重合体ブロックB中のオレフィン性不飽和二重結合のうち90%以上が水素添加されたものである。90%未満であると、熱、光などにより劣化をおこし熱可塑性が低下する。また、ブロックA中のビニル芳香族化合物のベンゼン環の不飽和二重結合は、ビニル芳香族化合物全体において20%までは水素添加されていても良い。これらの水素添加率は核磁気共鳴装置(NMR)によって測定できる。

また、水素添加ブロック共重合体のJIS K7210に準拠し温度230℃、荷重2.16Kgの条件で求めたメルトフローレート値(MFR)は0.01g/10分以上50g/10分未満の範囲にあることが好ましく、1.0g/10分以上14g/10分以下であることがさらに好ましく、2.0g/10分以上6.0g/10分以下であることがとりわけ好ましい。0.01g/10分未満であると組成物の流動性が悪化し好ましくなく、50g/10分以上であるとフィルムブロッキング性が悪化するため好ましくない。

本発明において水素添加ブロック共重合体の構造は、例えば線状、分岐状、放射状、櫛形状などいかなる形態をとっても構わないが、ビニル芳香族炭化水素化合物単量体単位を主体とする少なくとも2個の重合体ブロックと、水素添加されたブタジエン単量体単位を主体とする少なくとも2個の重合体ブロックBから構成されなければならない。また、末端にあるブロックの少なくとも1個が重合体ブロックBでなければならない。好ましい構造としてはA-B-A-B、B-A-B-A-B、(B-A-B) $_n$ -Xがあげられる(ここでnは2以上の整数、Xはカップリング剤残基を示す)。また、各ブロックの境界がランダム共重合をしている場合、その組成が徐々に変わっていくテーパー構造も含まれる。

末端にある重合体ブロックBはそれぞれ水素添加ブロック共重合体中で占める割合が、0.1重量%以上9.1重量%未満であり、軟質性、応力白性、曇り度、フィルムブロッキング性の点から好ましくは0.3重量%以上7.5重量%以下であり、更に好ましくは0.5重量%を越え5.0重量%未満である。0.1重量%未満であると、軟質性、応力白化性、曇り度が悪化し、9.1重量%以上であるとフィルムブロッキング性が悪化する。例えばA-B-A-Bの構造をとる場合、末端にある重合体ブロックBが全体に占める割合は0.1重量%以上9.1重量%未満である。

1 重量%未満の範囲にあり、例えばB 1-A-B 2-A-B 3 (B 1、B 2、B 3 : 水素添加されたブタジエン単量体単位を主体とする重合体ブロック) の構造をとる場合、末端にある重合体ブロックB 1が全体に占める割合は0. 1重量%以上9. 1重量%未満の範囲になければならず、また他方の末端にある重合体ブロックB 3も全体に占める割合は0. 1重量%以上9. 1重量%未満の範囲になければならない。

本発明の水素添加ブロック共重合体は、アイソタクチックホモポリプロピレンに20重量%添加した場合に、アイソタクチックホモポリプロピレンの結晶化開始温度を1. 5℃以上低下しなければならない(アイソタクチックホモポリプロピレンの結晶化開始温度(T_{c1})と本発明の水素添加ブロック共重合体を添加した場合の結晶化開始温度(T_{c2})の差 ΔT_c ($T_{c1} - T_{c2}$)が1. 5℃以上でなければならない)。 ΔT_c は2℃以上であることが好ましく、2. 5℃以上であることがさらに好ましく、3. 0℃以上であることがとりわけ好ましい。 ΔT_c が1. 5℃未満であると応力白化性におとる。

水素添加ブロック共重合体は例えば特公昭36-19286号公報、特公昭43-14979号公報、特公昭49-36957号公報などに記載された方法で本発明の範囲になるように製造することができる。これらは炭化水素溶剤中でアニオン重合開始剤として有機リチウム化合物等を用い、ビニル化剤としてジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジオキサン等のエーテル化合物、トリエチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン等の第3級アミン、必要に応じカップリング剤としてエポキシ化ダイズ油、四塩化ケイ素、ジメチルジクロルシラン、安息香酸エチル、安息香酸フェニル等の多官能性化合物を用い、ビニル芳香族単量体とブタジエン単量体をブロック共重合する方法であり、直鎖状、分岐状、あるいは放射状の構造を有するブロック共重合体として得られる。

上記のブロック共重合体を、公知の方法、例えば、特公昭42-87045号公報に記載の方法で水素添加することにより、本発明の水素添加ブロック共重合体は得られる。本発明で用いる水素添加ブロック共重合体は、不飽和カルボン酸またはその誘導体との付加反応により変性させ、官能基を含有したものを1部、

または全部含んでいてもかまわない。また、組成が異なる他の水素添加ブロック共重合体、またはエチレンプロピレン共重合体、エチレンオクテン共重合体などのオレフィン系エラストマーと併用してもかまわない。

- 本発明の水素添加ブロック共重合体は必要に応じて好ましくはそのペレットに、
- 5 ペレットブロッキングの防止を目的としてペレットブロッキング防止剤を配合する事ができる。ペレットブロッキング防止剤としてはステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛、エチレンビスステアリルアミド、タルク、アモルファスシリカ、金属石鹸等があげられる。

- 本発明の樹脂組成物は、その各成分の組成比に応じて通常の高分子物質の混合
- 10 に供される装置によって調整できる。それら混合装置としては、例えばバンバリーミキサー、ラボプラストミル、単軸押出機、2軸押出機、等の混練装置があげられ、押出機による熔融混合法が生産性、良混練性の点から好ましい。また本発明の樹脂組成物は押出機を用いてシート、フィルム、または射出成型器を用いて射出成型品にすることができる。

- 15 本発明の樹脂組成物は、(1) ポリプロピレン系樹脂、5～99重量部と(2) 水素添加ブロック共重合体、1～95重量部よりなる組成物であり、水素添加ブロック共重合体の量が1重量部未満であると軟質性に劣り、95重量部を越えるとフィルムブロッキング性に劣る。

- 本発明の組成物は無機充填剤、安定剤、滑剤、着色剤、シリコンオイル、難燃
- 20 剤等を添加する事が出来る。無機充填剤としては、例えば炭酸カルシウム、タルク、水酸化マグネシウム、マイカ、硫酸バリウム、けい酸（ホワイトカーボン）、酸化チタン、カーボンブラック等が挙げられる。安定剤としてはヒンダードフェノール系酸化防止剤、りん系熱安定剤、ヒンダードアミン系光安定剤、ベンゾトリアゾール系UV吸収剤等が挙げられる。滑剤としてはステアリン酸、ステアリ
- 25 ン酸エステル、ステアリン酸の金属塩等が挙げられる。

以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例のみによって何ら制限されるものではない。

実施例

(I) 各成分

(1) ポリプロピレン系樹脂

プロピレン単独重合体（アイソタクチックホモポリプロピレン）である日本ポリ
オレフィン株式会社製PC600S（MFR 7g/10分）を用いた。プロピレン
ランダム共重合体である日本ポリオレフィン株式会社製FG464（MFR 7
5 g/10分）を用いた。

(2) 水素添加ブロック共重合体

n-ブチルリチウムを開始剤とし、シクロヘキサン溶媒中で、テトラヒドロフラン
を1, 2結合量調節剤として、スチレンとブタジエンをアニオンブロック共重
合することにより、スチレン-ブタジエン系ブロック共重合体を重合した。次に
10 得られたスチレン-ブタジエン系ブロック共重合体を、ビス（ η^5 -シクロペン
タジエニル）チタニウムジクロリドとn-ブチルリチウムを水素添加触媒として、
水素圧5 kg/cm²、温度50℃で水素添加を行った。ポリマー構造は、モノ
マーの仕込量、順序、分子量は触媒量、1, 2結合量は1, 2結合量調節剤量及
び重合温度、水素添加率は水素添加時間、 ΔT_c は1, 2結合量と分子量を変化
15 させることによりコントロールした。スチレン含有量は、紫外分光光度計（U
V）を、1, 2結合量、水素添加率は核磁気共鳴装置（NMR）を用いて測定し
た。

各サンプルの構造及び分析値を表1に示した。

(II) 樹脂組成物の調整と物性測定

20 (1) 成分ペレット、(2) 成分ペレットを表2に示した割合でドライブレンド
し、得られた混合物を用いて230℃に設定された30mmTダイ単軸押出機に
より成形を行い、測定用のフィルム及びシートを作成した。厚さはスクリュウ回
転数、巻き取り速度を変えることにより調整した。また、(1) 成分のうちのアイ
ソタクチックホモポリプロピレンのみのフィルム、及びアイソタクチックホモ
25 ポリプロピレンにSEBS5を20重量%配合したフィルムも同様に作成し、得
られたフィルム及びシートの室温で1週間保存後の ΔT_c を表1に、物性測定結
果を表2に示した。

以下に物性測定の方法を示す。

ΔT_c : PERKIN-ELMER社製7Series Thermal Analysis System (DSC) を用い、

室温から10℃/分の昇温速度で200℃まで昇温し、5分200℃で保持後、100℃/分の降温速度で結晶化カーブを測定し、結晶化開始温度(T_c)を求めた。結晶化カーブにおける結晶化開始温度(T_c)の決定の方法を図2に示す。各組成物ともに試料を変えて3回測定し平均値を求めた後、アイソタクチックホモポリプロピレンの結晶化開始温度(T_{c1})と水素添加ブロック共重合体を添加した場合の結晶化温度(T_{c2})の差ΔT_c(T_{c1} - T_{c2})を計算した。実施例1の組成物とアイソタクチックホモポリプロピレンの結晶化カーブを図1に示す。

MFR: JIS K7210 L条件 に準拠した。

- 10 ヤング率(軟質性の目安): 厚さ70μm、幅20mm、長さ100mmの試験片を切り出し、引っ張り速度2mm/minでヤング率(歪み0.5%~1.0%の範囲)を測定した。

応力白化性: 厚さ0.4mmのシートに、荷重0.5kg、高さ30cmの条件で径1/2インチのミサイルを落下させ、落下前後の全光線透過率を測定した。

- 15 ΔT%
=ミサイル落下前の全光線透過率T₁(%) - 落下後の全光線透過率T₂(%)
ΔT%がより小さい値の場合応力白化性に優れる事を示している。

曇り度: 厚さ70μmのフィルムの曇り度をヘーズメータを用い測定した。

- 20 フィルムブロッキング性: 厚さ70μm、幅43mm、長さ180mmの試験片を切り出し、60℃、48時間、荷重100g/cm²の条件でフィルムをブロッキングさせ、引っ張り速度100mm/minの条件で引っ張り試験を行い、180度剥離強度を求めた。180度剥離強度が高いとフィルムブロッキング性がより悪いことを示している。

本発明の樹脂組成物が優れていることは表2により明らかである。

表 1

	構造	1側の末端 重合体B1の量 (wt %)	水素 添加率 (%)	スチレン量 (wt %)	MFR (g/10 分)	I ₂ 結含量 (wt %)	Δ Tc (°C)
SEBS 1	B1-A-B2-A	4. 8	99. 7	14. 1	3. 0	73. 1	3. 4
SEBS 2	B1-A-B2-A	11. 2	99. 7	14. 8	2. 8	73. 2	3. 5
SEBS 3	B1-A-B2-A	4. 8	99. 8	14. 3	3. 0	34. 0	0. 1
SEBS 4	B1-A-B2-A	4. 8	99. 8	35. 0	3. 1	72. 0	2. 4
SEBS 5	A-B2-A	0	99. 7	9. 2	14. 1	72. 3	3. 7
SEBS 6	A-B2-A	0	99. 8	12. 1	6. 0	76. 5	3. 4
SEBS 7	B1-A-B2-A	4. 8	99. 7	14. 9	3. 1	63. 0	1. 4

表 2

	実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	実施例 2	比較例 6
配合	PC600S 80重量部	PC600S 80重量部	PC600S 80重量部	PC600S 80重量部	PC600S 80重量部	PC600S 80重量部	FG464 80重量部	FG464 80重量部
(1) ポリプロピレン系樹脂								
(2) 水素添加ブロック共重合体	SEBS1 20重量部	SEBS2 20重量部	SEBS3 20重量部	SEBS4 20重量部	SEBS6 20重量部	SEBS7 20重量部	SEBS1 20重量部	SEBS5 20重量部
ヤング率 (MD) (Kg/cm^2)	4000	4400	5000	7000	4800	4500	3500	3500
応力白化性 (%)	4.8	5.2	33.3	19.0	16.0	14.0	1.0	1.1
曇り度 (%)	4.8	6.3	16.9	19.5	13.0	9.0	2.3	2.5
フィルムプロッキング性 ($\text{g}/4.3\text{mm}$)	5	25	8	5	8	6	9	40
物性								

産業上の利用可能性

本発明の樹脂組成物は軟質性、応力白化性、曇り度、フィルムブロッキング性のバランスに優れる。これらの効果により、自動車内装材料、自動車外装材料、チューブ、各種容器、シート、フィルム等として好適に用いることができる。

請 求 の 範 囲

1. ビニル芳香族炭化水素化合物単量体単位を主体とする少なくとも2個の重合体ブロックAと、水素添加されたブタジエン単量体単位を主体とする少なくとも2個の重合体ブロックBから構成され、水素添加される前のブタジエン単量体単位を主体とする重合体ブロック中のオレフィン性不飽和二重結合のうち、90%以上が水素添加された水素添加ブロック共重合体において、末端にあるブロックのうち、少なくとも1個が重合体ブロックBであり、かつ末端にある重合体ブロックBはそれぞれ水素添加ブロック共重合体中で占める割合が、0.1重量%以上9.1重量%未満であり、水素添加ブロック共重合体においてビニル芳香族炭化水素化合物の水素添加ブロック共重合体中で占める割合が、10重量%を越え25重量%未満であり、水素添加前のブタジエン単量体単位を主体とする重合体ブロックの1、2結合量の平均が62モル%以上99モル%未満であり、アイソタクチックホモポリプロピレンの結晶化開始温度(T_{c1})と該水素添加ブロック共重合体を添加した場合の結晶化開始温度(T_{c2})の差 ΔT_c ($T_{c1} - T_{c2}$)が1.5°C以上であることを特徴とする水素添加ブロック共重合体。
2. ビニル芳香族炭化水素化合物の水素添加ブロック共重合体中で占める割合が、12重量%以上25重量%未満である請求の範囲第1項に記載の水素添加ブロック共重合体。
3. ΔT_c ($T_{c1} - T_{c2}$)が2.0°C以上である請求の範囲第1項に記載の水素添加ブロック共重合体。
4. 末端にある重合体ブロックBの水素添加ブロック共重合体中で占める割合が、0.5重量%を越え5.0重量%未満である請求項1に記載の水素添加ブロック共重合体。
5. 下記成分(1)及び(2)よりなる樹脂組成物：
 - (1) ポリプロピレン系樹脂 5～99重量部、
 - (2) 請求の範囲第1項に記載の水素添加ブロック共重合体 1～95重量部。
6. 成分(2)においてビニル芳香族炭化水素化合物の水素添加ブロック共重合体中で占める割合が、12重量%以上25重量%未満である請求の範囲第5項

- に記載の樹脂組成物。
7. 成分(2)において $\Delta T_c (T_{c1} - T_{c2})$ が 2.0°C 以上である請求の範囲第5項に記載の樹脂組成物。
8. 成分(2)において末端にある重合体ブロックBの水素添加ブロック共重
- 5 合体中で占める割合が、 0.5 重量%を越え 5.0 重量%未満である請求の範囲第5項に記載の樹脂組成物。
9. 請求の範囲第5項に記載の樹脂組成物よりなるシート及びフィルム。

図 1

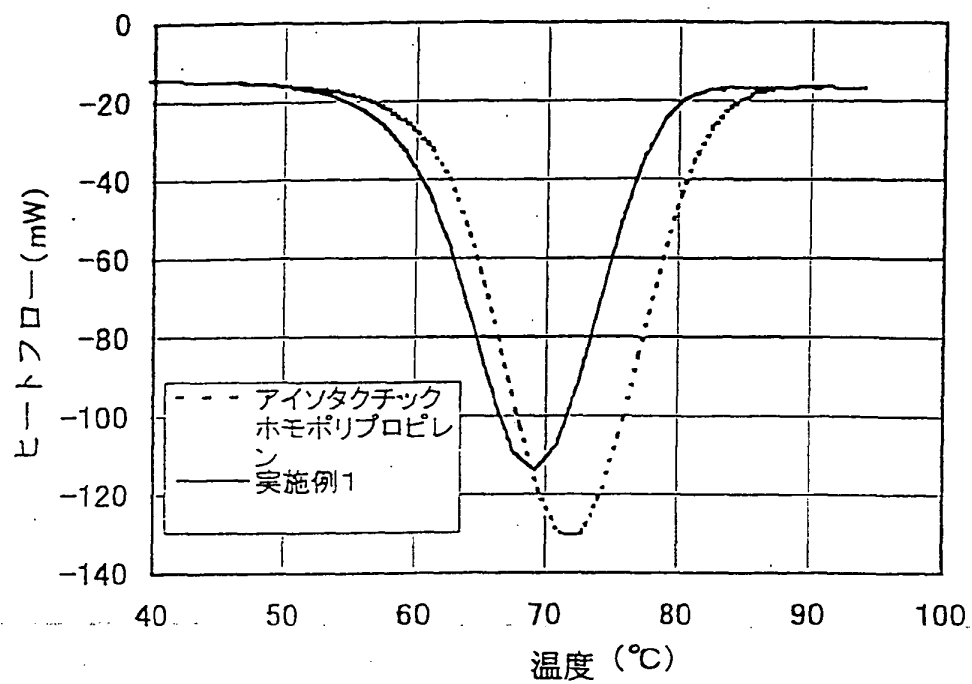
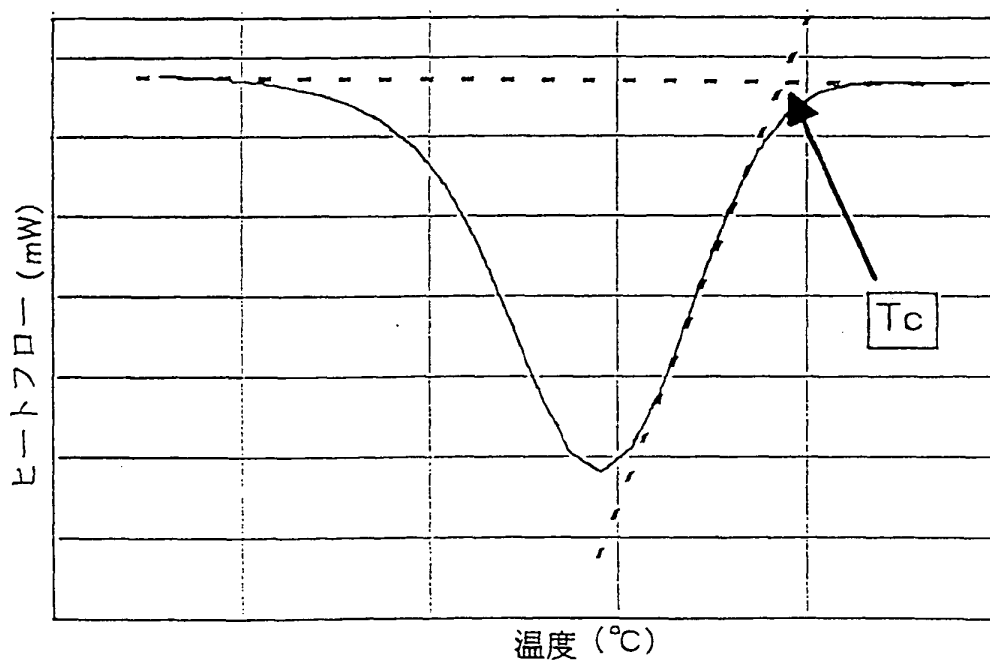


図 2



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl.⁴
 C08F297/04, C08L53/02, 23/10

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl.⁴
 C08F297/04, C08L53/02, 23/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 9-12804, A (旭化成工業株式会社), 14. 1月. 1997 (14. 01. 97), 特許請求の範囲 (ファミリーな し)	1-9
A	E P, 173380, A1 (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAAT SCHAPPIJ B. V.), 5 March 1986 (05. 03. 86) & US, 4578429, A	1-9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
 01. 12. 99

国際調査報告の発送日
 14.12.99

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 内田 靖恵



4 J 9553

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04988

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁶ C08F297/04, C08L53/02, 23/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁶ C08F297/04, C08L53/02, 23/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 9-12804, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 14 January, 1997 (14.01.97), Claims (Family: none)	1-9
A	EP, 173380, A1 (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B. V.), 05 March, 1986 (05.03.86) & US, 4578429, A	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 December, 1999 (01.12.99)

Date of mailing of the international search report
14 December, 1999 (14.12.99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.